Iranian Food Science and Technology Research Journal
Vol. 17, No. 1, Apr. May. 2021, p. 121- 132

نشریه پژوهشهای علوم و صنایع غذایی ایران
جلد ۱۷، شماره ۱، فروردین-اردیبهشت ۱۴۰۰ ص.۱۳۲-۱۲۱

مقاله علمی-پژوهشی

بررسی آثار تغییرات دمایی بر پارامترهای سینتیکی-اکسایشی تری‌آسیل‌گلیسرول‌های زیتون، کانولا و کنجد در حضور آنتی‌اکسیدان سزامول

محدرضا تورانی[۱]- رضا فرهوش[۲]*- محمدتقی گلمکانی[۳]- علی شریف[۴]

تاریخ دریافت: ۱۳۹۷/۰۹/۱۳
تاریخ پذیرش: ۱۳۹۸/۰۲/۱۱

چکیده

در این پژوهش شاخص‌های سینتیکی-اکسایشی تری‌آسیل‌گلیسرول‌های زیتون، کنجد و کانولا در حضور سطوح غلظتی ۰/۰۱ تا ۰/۱۶ درصد سزامول و دماهای ۶۰، ۸۰ و ۱۰۰ درجه سانتی‌گراد مورد بررسی قرار گرفتند. نتایج حاکی از آن بود که افزایش دما عدد پراکسید متناظر با طول دوره اکسایش کند (PV_{IP}) را برای تری‌آسیل‌گلیسرول‌های کنجد و کانولا کاهش داده است، لیکن تغییرات این شاخص برای تری‌آسیل‌گلیسرول‌های زیتون بی‌معنی بود. ضرایب حرارتی به‌دست آمده در کلیه غلظت‌های سزامول برای تری‌آسیل‌گلیسرول‌های روغن زیتون نسبت به دو روغن دیگر کمتر بود که نمایانگر پایداری حرارتی بیشتر این روغن در حضور این آنتی‌اکسیدان است. ثابت سرعت مصرف سزامول (k_S) برای تری‌آسیل‌گلیسرول‌های زیتون، کنجد، و کانولا در غلظت ۰/۰۱ درصد و دمای ۶۰ درجه سانتی‌گراد به‌ترتیب برابر با ۱/۷۲، ۱/۹۲، و ۲/۳۴ h^{-1} بود که با افزایش دما به شکل محسوسی این ثابت افزایش یافت، به‌طوری که روند تغییرات این شاخص برای سامانه‌های تری‌آسیل‌گلیسرولی غیراشباع‌تر بیشتر بود.

واژه‌های کلیدی: اجماع کلوئیدی، سزامول، سینتیک

مقدمه

اکسایش لیپیدی یکی از اساسی‌ترین عوامل مؤثر بر کاهش کیفیت یا زوال روغن‌های خوراکی است. این واکنش همراه با تولید ترکیبات مضری است که ممکن است سلامت مصرف‌کننده را تهدید نماید (Shahidi, 2005؛ Frankel, 1998؛ Sanders, 1989). پارامترهای زیادی بر شدت واکنش اکسایش اثر گذارند که دما یکی از مهمترین این فاکتورهاست (Shahidi, 2005). افزایش دما روند تغییرات ناشی از اکسایش را تسریع می‌نماید، ضمن آنکه مدت زمان ماندگاری روغن‌ها را به شدت کاهش می‌دهد (Farhoosh, 2007؛ Mahdavianmehr *et al.*, 2016). روش‌های بی‌شماری برای به تعویق انداختن اکسایش روغن‌ها به‌کار گرفته شده است که یکی از مهمترین و پرکاربردترین این روش‌ها، افزودن آنتی‌اکسیدان‌هاست. امروزه آنتی‌اکسیدان‌های طبیعی به دلیل ایمنی و ویژگی‌های مطلوب حسی بیشتر در کانون توجه قرار گرفته‌اند (Frankel, 1998؛ Pérez-Jiménez *et al.*, 2005؛ Omar, 2010). سزامول به‌عنوان یک آنتی‌اکسیدان طبیعی ارزشمند ممکن است، کمک به‌سزایی در تأمین سلامت روغن‌های خوراکی فراهم آورد. سزامول که آنتی‌اکسیدانی نسبتاً غیرقطبی است از روغن کنجد استحصال می‌شود (Hayes *et al.*, 2011؛ Hwang *et al.*, 2013). این آنتی‌اکسیدان که دارای خاصیت کریستالی نیز می‌باشد، دارای یک عامل فنلی به همراه یک گروه عاملی بنزودی‌اکسال[۵] است (Shahidi, 2005). هر ملکول سزامول ضمن دارا بودن سرعت واکنشگری مناسب، قادر است دو رادیکال آزاد موجود در محیط را جمع‌آوری نماید که یکی از آن‌ها مربوط به خود ملکول سزامول و دیگری مربوط به رادیکال باقی‌مانده از آن می‌باشد. لذا این آنتی‌اکسیدان طبیعی، قدرت مهارکنندگی فوق‌العاده‌ای از خود نشان می‌دهد (Kurechi *et al.*, 1980). سزامول به‌دلیل دارا بودن ویژگی‌های قابل توجه دارویی و فعالیت آنتی‌اکسیدانی در تحقیقات علوم پزشکی نیز از اهمیت ویژه‌ای برخوردار است. گونه‌های فعال اکسیژن که به‌طور پیوسته در اثر واکنش‌های متابولیکی در موجودات زنده تشکیل می‌شوند، ممکن است سبب اکسایش و صدمه به ماکروملکول‌های سلولی و بیماری‌های مرتبط مانند تصلب شرایین، سرطان و سایر بیماری‌ها

۱، ۲ و ۴- به‌ترتیب دانشجوی دکتری، استاد و استادیار، استادیار گروه علوم و صنایع غذایی، دانشکده کشاورزی، دانشگاه فردوسی مشهد.
۳- دانشیار، گروه علوم و صنایع غذایی، دانشکده کشاورزی، دانشگاه شیراز.
(* - نویسنده مسئول: Email: rfarhoosh@um.ac.ir)
DOI: 10.22067/ifstrj.v17i1.80211
5 Methylenedioxy

شوند که سزامول قادر است این واکنش‌های مخرب را تا اندازه‌ای محدود نماید (Balsano & Alisi, 2009).

تعیین داده‌های سینتیکی حرارتی و ارزیابی شاخص‌های ترمودینامیکی از دیرباز برای شناسایی بهتر مکانیسم‌ها و رویدادهای ناشی از افزایش دما مورد استفاده قرار گرفته است. بررسی متغیرهای دما و زمان در کنار یکدیگر و تلفیق این مؤلفه‌ها، اطلاعات ارزشمندی نسبت به آثار محیطی بر مواد غذایی فراهم می‌آورد (Go´mez-Alonso *et al*., 2004). این پارامترها به‌ویژه برای روغن‌های خوراکی از اهمیت بسیاری برخوردارند. تحقیقات بی‌شماری در زمینه آثار تغییرات دمایی بر عملکرد آنتی‌اکسیدان‌های طبیعی انجام گرفته است که عمده‌ترین آن‌ها مبتنی بر پایش شاخص‌های اکسایشی به‌خصوص اندازه‌گیری محصولات اولیه اکسایش و بررسی نقش آنتی‌اکسیدان‌ها در افزایش زمان ماندگاری روغن‌های پر مصرفی همچون زیتون، کانولا، سویا، کنجد و ماهی بوده است (Farhoosh & Hoseini-Farhoosh, 2016؛ Mahdavianmehr *et al*., 2016؛ yazdi, 2014؛ 2018؛ Farhoosh *et al*., 2008). از آنجایی که فساد شیمیایی، عمده‌ترین فساد روغن‌های خوراکی به‌شمار می‌آید و با تأکید بر این که مصرف‌کننده با خصوصیات این نوع فساد کمتر آشنایی دارد، نقش دانشمندان غذایی در حوزه تأمین سلامت روغن‌های خوراکی بیش از هر ماده غذایی دیگری پررنگ می‌گردد. از این رو، اطلاعات سینتیکی-حرارتی به‌دست آمده به‌خصوص در حضور آنتی‌اکسیدان طبیعی مانند سزامول که از اقبال مناسبی برای مصرف برخوردار است، ممکن است کمک به‌سزایی در تبیین شرایط دمایی و زمان نگهداری روغن‌های خوراکی گوناگون در حضور این آنتی‌اکسیدان ارزشند فراهم آورد. برای نیل به این هدف، سه روغن کنجد، زیتون و کانولا که به لحاظ درجه غیراشباعیت با یکدیگر متفاوت بودند انتخاب گردیدند و ثابت سرعت اکسایش آن‌ها در حضور غلظت‌های مختلف سزامول و در دماهای بالا (۶۰، ۸۰ و ۱۰۰ درجه سانتی‌گراد) مورد بررسی قرار گرفت تا ضمن تعمیم این نتایج به دمای محیط (شکل ۱)، عملکرد سزامول در این روغن‌ها و زمان ماندگاری آن‌ها در این دما شبیه‌سازی شود.

مواد و روش‌ها

روغن‌های کنجد، کانولا و زیتون مورد استفاده در این پژوهش از شرکت کشت و صنعت گلبرگ بهاران-کرج تهیه گردیدند. این روغن‌ها کاملا تصفیه شده و فاقد هرگونه آنتی‌اکسیدان افزودنی بودند. کلیه روغن‌ها بلافاصله پس از تولید خریداری گردیدند و تا زمان انجام پژوهش در تاریکی و دمای ۱۸- درجه سانتی‌گراد نگهداری شدند. سایر ترکیبات و مواد شیمیایی مورد استفاده در آزمون‌های گوناگون این پژوهش، ضمن دارا بودن تاریخ مصرف مناسب، از خلوص بالایی برخوردار بودند و از شرکت‌های سیگما و مرک تهیه گردیدند.

عملیات تخلیص روغن‌ها

روغن‌ها به‌صورت طبیعی یا ناشی از فرآیندهای تصفیه‌ای که بر آن‌ها اعمال می‌شود، حاوی ترکیبات کم‌مقداری[1] هستند که ممکن است به‌صورت مستقیم یا غیرمستقیم بر شدت اکسایش اثرگذار باشند. بدیهی است، حذف این ترکیبات تضمین‌کننده بررسی صحیح عملکرد آنتی‌اکسیدانی سزامول در سامانه‌های لیپیدی مورد مطالعه است. به‌منظور حذف یا کاهش قابل ملاحظه مقادیر ترکیبات فنلی، توکوفرول‌ها، هیدروپراکسیدها و فلزات موجود، خالص‌سازی روغن‌ها توسط روش کروماتوگرافی جذبی و بدون استفاده از حلال انجام پذیرفت (Toorani *et al*., 2019؛ Yoshida *et al*., 1992). به اختصار، از دو ستون شیشه‌ای که به‌صورت سری (قطر داخلی ۲۹ میلی‌متر و ارتفاع ۳۶ سانتی‌متر) به هم متصل بودند استفاده گردید. هر ستون از ۷۰ گرم آلومینا یا اکسید آلومینیوم و ۱۰ گرم سیلیکاژل که در دمای ۱۸۰ درجه سانتی‌گراد به مدت ۴ ساعت فعال شده بود، به‌طور کاملاً یکنواخت پر گردید. تقریباً ۱۲۰ گرم از هر روغن به آرامی به ستون اول افزوده شد. به‌منظور تسهیل خروج روغن از ستون کروماتوگرافی، از پمپ خلاء استفاده گردید. محتویات خروجی از ستون اول به ستون دوم منتقل و مجددا چرخه قبل تکرار گردید. راندمان تخلیص یک سوم روغن مصرفی بود. تری‌آسیل‌گلیسرول‌های خالص تا زمان انجام آزمون‌ها در دمای ۱۸- درجه سانتی‌گراد نگهداری شدند و فضاسر[2] محفظه‌های نگهداری توسط گاز ازت پر گردیدند. حداکثر زمان نگهداری، یک هفته بود.

آماده‌سازی نمونه‌ها و ایجاد شرایط اکسایش مهار شده

فرآیند اکسایش مهار شده سامانه‌های لیپیدی مورد مطالعه، با افزودن غلظت‌های مختلف سزامول در شرایط تسریع شده حرارتی پیگیری شد. به اختصار، تری‌آسیل‌گلیسرول‌ها خالص هر روغن (۵ گرم) که محتوی غلظت‌های مختلف سزامول شامل ۰/۰۱، ۰/۰۲، ۰/۰۴، ۰/۰۸ و ۰/۱۶ درصد وزنی/وزنی (و یا ۰/۷۲۴، ۱/۴۴۸، ۲/۸۹۶، ۵/۷۹۲ و ۱۱/۵۸۴ میلی‌مول) بود، به درون پتری دیش‌های جداگانه با قطر ۵ سانتی‌متر انتقال یافت. از استون به‌عنوان حلال برای الحاق سزامول به سامانه‌های لیپیدی استفاده گردید که در نهایت توسط گاز نیتروژن از سامانه زدوده شد. ارزیابی فرآیند اکسایش تسریع شده در دمای ۶۰، ۸۰ و ۱۰۰ درجه سانتی‌گراد در آون و از طریق پایش انباشتگی هیدروپراکسیدها (عدد پراکسید) طی زمان انجام پذیرفت. همان‌طور که در شکل ۱ نشان داده شده است، مختصات طولی محل تلاقی دو خط

1 Miner components

2 Head space

برازش یافته بر منحنی‌های آغازین و انتشار نشان‌دهنده طول دوره القاء (IP)[1] است. سایر شاخص‌ها توسط علائم و معادلات ارائه شده در این شکل محاسبه گردیدند (Farhoosh & Hoseini-Yazdi, 2013).

ترکیب اسیدهای چرب روغن‌ها

تعیین ترکیب اسیدهای چرب روغن‌ها توسط دستگاه گازکروماتوگراف (Hewlett-pockard، Hp-5890، آمریکا) و با روش استر متیل اسیدهای‌چرب انجام پذیرفت. به اختصار، حدود ۰/۳ گرم روغن مورد آزمایش در ۷ میلی‌لیتر ان–هگزان حل گردید و ۲ میلی‌لیتر محلول هیدروکسید پتاسیم متانولی ۲ نرمال به آن افزوده شد. مخلوط حاصل به مدت نیم ساعت در حمام آب گرم ۵۰ درجه سانتی‌گراد گرم‌خانه‌گذاری گردید. با تکمیل فرآیند متیله‌سازی، حدود ۴ میکرولیتر از نمونه به دستگاه گازکروماتوگراف تزریق شد. این دستگاه مجهز به آشکارساز یونی شعله‌ای و ستون CP-FIL 88 با اندازه قطر داخلی ۰/۲۵ میلی‌متر و طول ۶۰ متر بود. از نیتروژن به‌عنوان گاز حامل و با سرعت جریانی معادل ۱ میلی‌لیتر بر دقیقه استفاده شد. در نهایت، منحنی به‌دست آمده از دستگاه با منحنی استاندارد مورد مقایسه قرار گرفت تا نوع و مقدار هر اسید چرب سازنده روغن بر حسب درصد تعیین گردد (AOCS, 1989). ترکیب اسیدهای چرب روغن‌های مورد مطالعه در جدول ۱ نمایش داده شده است.

آزمون DPPH[2]

به‌منظور بررسی عملکرد آنتی‌اکسیدانی سزامول، توانایی این آنتی‌اکسیدان در جمع‌آوری رادیکال‌های DPPH مورد پایش قرار گرفت (Sanchez-Moreno *et al*., 1998). به اختصار، ۲ میلی‌لیتر از غلظت‌های مختلف متانولی سزامول (۱ تا ۱۰ میکروگرم/ میلی‌لیتر) با ۲ میلی‌لیتر محلول متانولی ۰/۱ میلی‌مول DPPH مخلوط گردیدند. پس از یک ساعت گرم‌خانه‌گذاری در تاریکی و دمای محیط، جذب رقت‌های مختلف در طول موج ۵۱۷ نانومتر قرائت گردید. درصد مهارکنندگی رادیکال‌های آزاد بر حسب معادله ذیل محاسبه شد.

$$\%I = \frac{A_C - A_S}{A_C} \times 100 \qquad (۱)$$

که I% درصد مهارکنندگی رادیکال آزاد DPPH، Ac جذب شاهد و As جذب نمونه است. پس از رسم نمودار درصد مهارکنندگی در برابر غلظت آنتی‌اکسیدان، بهترین معادله خط[3] روی داده‌ها برازش شد و در نهایت غلظتی که در آن سزامول قادر به مهار ۵۰ درصد رادیکال‌های آزاد بود به عنوان IC_{50} محاسبه گردید.

عدد پراکسید (PV)[4]

با توجه به مقدار پیشرفت اکسایش، بین ۰/۰۰۱ تا ۰/۳ گرم نمونه روغن در لوله‌های آزمایش ۱۵ میلی‌لیتری وزن شد و با ۹/۸ میلی‌لیتر حلال کلروفرم: متانل (نسبت ۷ : ۳) مخلوط و به مدت ۳ ثانیه هم زده شد. مقدار۵۰ میکرو لیتر محلول آبی تیوسیانات آمونیوم (۳۰ درصد وزنی/ حجمی) به مخلوط اضافه و به مدت ۵ ثانیه مجددا هم‌زده شد. مقدار ۵۰ میکرو لیتر محلول کلرید آهن II {(۴ گرم باریم کلرید دهیدراته در ۵۰ میلی‌لیتر آب دیونیزه) + (۰/۵ گرم سولفات آهن هفت‌آبه در ۵۰ میلی‌لیتر آب دیونیزه) + (۲ میلی‌لیتراسید هیدروکلریک ۱۰ نرمال) محلول تهیه شده برای حذف باریم سولفات فیلتر گردید} به مخلوط اضافه گردید و پس از گذشت پنج دقیقه، جذب نمونه در طول موج ۵۰۰ نانومتر در برابر شاهد تعیین گردید. اعداد پراکسید بر حسب میلی‌اکی‌والان اکسیژن بر کیلوگرم روغن ($meq\ O_2/kg\ oil$)[5] گزارش شد (Shanta & Decker, 1994).

محاسبه داده‌های سینتیکی

واکنش اکسایش از نوع واکنش‌های مرتبه صفر است که در آن سرعت واکنش مستقل از غلظت واکنش دهنده‌ها می‌باشد و توسط معادله ۲ بیان می‌شود.

$$\int_{PV_0}^{PV_{IP}} dPV = K \int_0^{IP} dt \qquad (۲)$$

که PV_0 عدد پراکسید در زمان صفر، PV_{IP} عدد پراکسید متناظر با طول دوره IP، dt تغییرات زمان و k ثابت سرعت اکسایش می‌باشد. با توجه به اینکه PV_0 تقریبا برابر با صفر است، معادله زیر پس از تبدیل و مرتب‌سازی از معادله فوق به‌دست می‌آید.

$$PV_{IP} = K\,(IP) \qquad (۳)$$

به‌صورت غیرمستقیم از ارتباط لگاریتم دوره اکسایش کند در مقابل دمای مطلق (رابطه ۴)، زمان پایداری اکسایشی سامانه‌های لیپیدی در دماهای گوناگون قابل محاسبه است (شکل ۱).

$$\text{Log}\,(IP) = A\,(T) + B \qquad (۴)$$

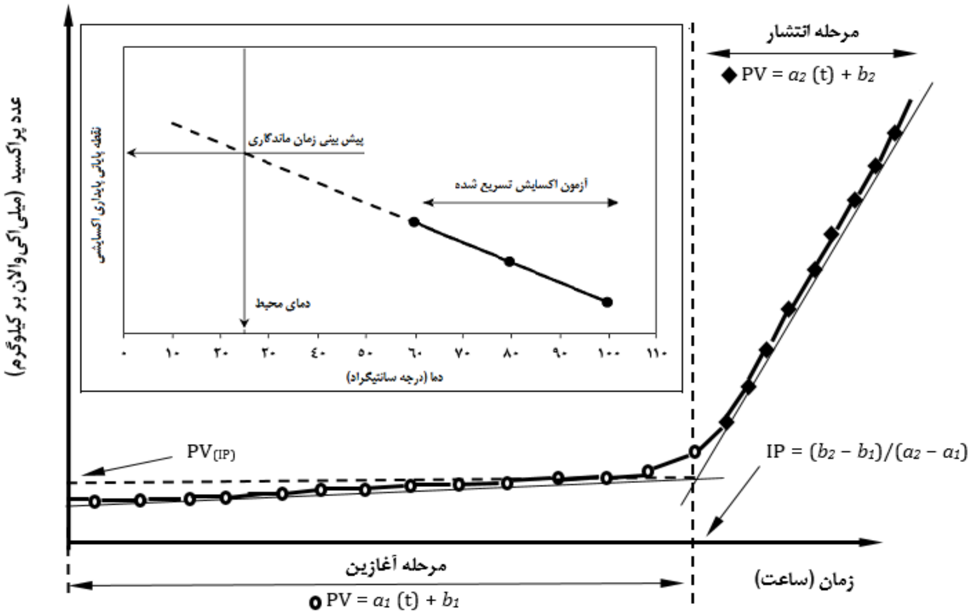
که A و B به‌ترتیب شیب و عرض از مبدأ معادله می‌باشند.

1 Induction period (IP)
2 1,1-Diphenyl-2-picrylhydrazyl (DPPH)
3 Best fit line
4 Peroxide value (PV)
5 Milliequivalent oxygen per kilogram oil (meq O2/kg oil)

جدول ۱- ترکیب اسیدهای چرب روغن‌های کنجد، زیتون و کانولا

اسیدهای چرب (درصد)	نماد شیمیایی	روغن‌ها		
		کنجد	زیتون	کانولا
لوریک	C۱۲:۰	۰/۳۵± ۰/۰۱^{a}	۰/۴۴± ۰/۰۸^{a}	–
میریستیک	C۱۴:۰	۰/۴۸± ۰/۰۵^{b}	–	–
پالمتیک	C۱۶:۰	۱۲/۸۵± ۰/۳۶^{b}	۱۴/۱۶± ۰/۷۵^{a}	۹/۴۷± ۰/۹۰^{c}
پالمیتولئیک	C۱۶:۱	۰/۱۲± ۰/۰۳^{c}	۰/۷۳± ۰/۰۳^{a}	۰/۵۸± ۰/۰۳^{b}
استئاریک	C۱۸:۰	۲/۸۸± ۰/۰۲^{a}	۱/۲۸± ۰/۰۴^{b}	۱/۲۹± ۰/۰۱^{b}
اولئیک	C۱۸:۱	۳۱/۹۷± ۰/۶۹^{c}	۵۷/۳۸± ۰/۸۳^{a}	۴۳/۱۶± ۰/۷۵^{b}
لینولئیک	C۱۸:۲	۴۹/۱۱± ۰/۷۹^{a}	۲۱/۸۶± ۰/۵۶^{c}	۳۳/۹۱± ۰/۶۲^{b}
لینولنیک	C۱۸:۳	۱/۳۷± ۰/۱۸^{c}	۳/۱۹± ۰/۲۵^{b}	۹/۹۷± ۰/۳۵^{a}
آراشیدیک	C۲۰:۰	۰/۴۹± ۰/۰۶^{b}	۰/۵۲± ۰/۱۰^{b}	۰/۹۲± ۰/۰۸^{a}
بهنیک	C۲۲:۰	۰/۳۷± ۰/۱۰^{b}	۰/۱۷± ۰/۰۴^{c}	۰/۶۹± ۰/۰۳^{a}
اسیدهای‌چرب اشباع	SFA[1]	۱۷/۴۲± ۰/۳۱^{a}	۱۶/۵۷± ۰/۴۵^{a}	۱۲/۳۷± ۰/۴۲^{b}
اسیدهای‌چرب تک‌غیراشباع	MUFA[2]	۳۲/۰۹± ۰/۳۴^{c}	۵۸/۱۱± ۰/۲۷^{a}	۴۳/۷۴± ۰/۳۱^{b}
اسیدهای چرب چندغیراشباع	PUFA[3]	۵۰/۴۸± ۰/۲۳^{a}	۲۵/۳۲± ۰/۱۷^{c}	۴۳/۸۸± ۰/۳۳^{b}
اسیدهای چرب چندغیراشباع/اشباع	PUFA/SFA	۲/۹۰± ۰/۰۹^{b}	۱/۵۳± ۰/۱۶^{c}	۳/۵۵± ۰/۱۱^{a}
اسیدهای چرب تک‌غیراشباع/چندغیراشباع	MUFA/PUFA	۰/۶۴± ۰/۱۲^{c}	۲/۲۹± ۰/۱۰^{a}	۰/۹۹± ۰/۱۳^{b}

میانگین‌های (± انحراف استاندارد) دارای حروف لاتین غیرمشترک در هر ردیف دارای اختلاف معنی‌دار می‌باشند ($P < ۰/۰۵$).



شکل ۱- نحوه محاسبه دوره القای اکسایش لیپیدی و زمان ماندگاری بر حسب انباشتگی هیدروپراکسیدها

1 Saturated fatty acids (SFA)
2 Monounsaturated fatty acids (MUFA)
3 Polyunsaturated fatty acids (PUFA)

سرعت مصرف آنتی‌اکسیدان در مرحله آغازین اکسایش که از واکنش مرتبه اول پیروی می‌کند توسط معادله ۵ قابل محاسبه است.

$$-\int_{C_0}^{C_{Cr}} \frac{dC}{C} = \int_{IP_C}^{IP} k_S \, dt \qquad (۵)$$

در این معادله، dC تغییرات غلظت آنتی‌اکسیدان، C_0 غلظت ابتدایی آنتی‌اکسیدان، C_{Cr} حداقل غلظت آنتی‌اکسیدان برای به‌روز فعالیت آنتی‌اکسیدانی، dt تغییرات زمان، IP_C طول دوره اکسایش کند بدون حضور آنتی‌اکسیدان و k_S ثابت سرعت مصرف آنتی‌اکسیدان می‌باشد. معادله فوق پس از تبدیل و مرتب‌سازی به شکل معادله زیر بیان می‌شود.

$$\mathrm{Ln}\,(C_0) = k_S\,(IP - IP_0) + \mathrm{Ln}\,(C_{Cr}) \qquad (۶)$$

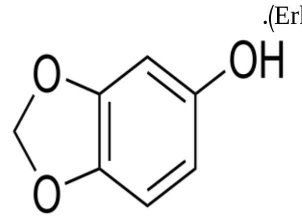
تجزیه و تحلیل آماری داده‌ها

کلیه آزمون‌ها در قالب طرح آزمایشی کاملاً تصادفی در سه تکرار، سه سطح دمایی (۶۰، ۸۰ و ۱۰۰ درجه سانتی‌گراد)، پنج سطح غلظتی (۱۰۰، ۲۰۰، ۴۰۰، ۸۰۰ و ۱۶۰۰ پی‌پی‌ام) و سه روغن مختلف (کنجد، زیتون و کانولا) انجام شد. میانگین صفات با نرم‌افزار آماری SPSS و بر اساس آزمون آماری دانکن در سطح احتمال ۵ درصد مورد مقایسه قرار گرفتند.

نتایج و بحث

قدرت مهارکنندگی سزامول توسط آزمون DPPH

اختمان شیمیایی ملکول سزامول در شکل ۲ نمایش داده شده است. این ملکول دارای یک گروه هیدروکسیل در موقعیت پارا می‌باشد که توسط دو اتم اکسیژن موجود در ساختمانش تحت تأثیر قرار می‌گیرد (Erkan *et al*., 2008).



شکل ۲- ساختمان شیمیایی سزامول

مکانیسم اصلی فعالیت آنتی‌اکسیدان‌های فنلی، جذب رادیکال‌های آزاد توسط انتقال مستقیم اتم هیدروژن (HAT)[1] است که سایر مکانیسم‌ها، مانند انتقال تک الکترون نیز ممکن است در این زمینه اثرگذار باشند (Wright *et al*., 2001). نتیجه آزمون مهارکنندگی نشان داد میزان سزامول مورد نیاز برای مهار پنجاه درصد از رادیکال‌های DPPH برابر ۳۷/۱ میکرومول می‌باشد. Yeo و همکاران (۲۰۱۰) اثر فعالیت جذب رادیکالی سزامول را توسط این روش برابر با TBHQ و بیشتر از توکوفرول و BHT گزارش نمودند. سایر تحقیقاتی که در این حوزه برای برخی از آنتی‌اکسیدان‌های طبیعی و سنتزی انجام شده است، حاکی از IC_{50} (بر حسب میکرومول) به شرح ذیل می‌باشد: اسید گالیک، ۲۹/۴۵؛ اسید آسکوربیک،۲۰؛ آلفا توکوفرول، ۱۰۵/۲۹؛ هیدروکسی تیروزول، ۱۲/۷۲؛ بوتیل هیدروکسی تولوئن، ۵۰؛ و پروپیل‌گالات، ۳۰/۳ (Asnaashari *et al*., 2014؛ Badary *et al*., 2003؛ Aldini *et al*., 2006). مقایسه کمیت‌های مزبور حاکی از فعالیت نسبتاً قدرتمند سزامول به‌عنوان آنتی‌اکسیدانی طبیعی است.

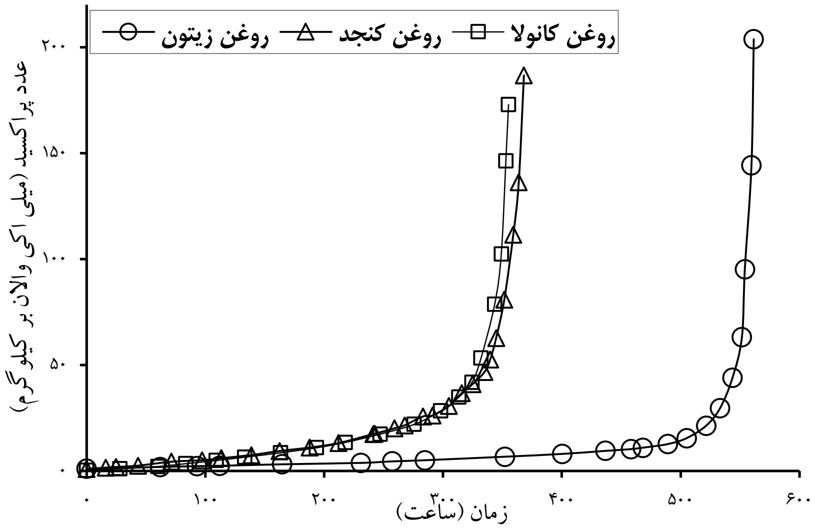
در شکل ۳ نمودار سینتیکی اکسایش مهارشده تری‌آسیل‌گلیسرول‌های مورد بررسی نمایش داده شده است. طول دوره اکسایش کند تری‌آسیل‌گلیسرول‌های زیتون به بیش از ۵۲۰ ساعت در غلظت ۰/۰۱ درصد سزامول و دمای ۶۰ درجه سانتی‌گراد رسید و به‌ترتیب تری‌آسیل‌گلیسرول‌های کنجد و کانولا با تقریبا ۳۳۰ و ۳۲۵ ساعت در رتبه‌های بعدی قرار گرفتند. این در صورتی است که تری‌آسیل‌گلیسرول‌های این روغن‌ها در شرایط اکسایش مهار نشده فقط چندین ساعت در این دما مقاومت کردند (روغن زیتون: ۶/۵۱، روغن کنجد ۲/۹۳ و روغن کانولا ۲/۵۳ ساعت). این نتایج نشان داد که توانمندی سزامول در مهار اکسایش سامانه‌های لیپیدی مدل نیز مانند آزمون مهارکنندگی DPPH بسیار زیاد است.

تجزیه و تحلیل پارامترهای سینتیکی

PV_{IP} که بیانگر غلظت بحرانی میسلی (CMC[2]) در تئوری اجماع کلوئیدی[3] است، نقطه کیفی انتقال فاز اکسایش از مرحله مقدماتی به مرحله انتشار است (Chaiyasit *et al*., 2007). در این نقطه که رشد میسلی و پایداری اکسایشی روغن‌ها در فاز مقدماتی متوقف می‌شود همراه است با غالب شدن واکنش دوملکولی[4] هیدرپراکسیدها ($2LOOH \rightarrow LOO + LO + H_2O$) که به یکباره روند اکسایش به دلیل حمله ناگهانی تعداد بسیار زیاد رادیکال‌ها به اسیدهای چرب غیراشباع وارد فاز جدیدی می‌شود. نتایج میانگین PV_{IP} مربوط به کلیه غلظت‌های سزامول برای دو سامانه لیپیدی کنجد و کانولا نزدیک به یکدیگر و به شکل فزآینده‌ای از تری‌آسیل‌گلیسرول‌های زیتون بیشتر بود (جدول ۲). از آنجایی که افزایش غلظت سزامول در هر روغن هیچ الگو و نظم مشخصی را در PV_{IP} ایجاد نکرده است و با تأکید بر اینکه پراکندگی اعداد PV_{IP} مربوط به هر غلظت حول عدد میانگین مجموع غلظت‌ها توزیع نرمال دارد چنین می‌توان نتیجه گرفت که PV_{IP} مستقل از غلظت آنتی‌اکسیدان موجود در محیط بوده و تحت تأثیر ساختمان

1 Hydrogen Atom Transfer (HAT)
2 Critical micelle concentration (CMC)
3 Association Colloids
4 Bi molecular

اسیدچربی روغن‌ها قرار می‌گیرد (جدول ۲). انتظار می‌رود سامانه‌های لیپیدی مقاوم به اکسایش PV_{IP} کوچکتری داشته باشند. Farhoosh و Nyström (۲۰۱۸) گزارش دادند که PV_{IP} مستقل از غلظت آنتی‌اکسیدان مورد استفاده بوده و تحت تأثیر نوع آنتی‌اکسیدان می‌باشد.



شکل ۳- نمودار سینتیکی اکسایش تری‌آسیل‌گلیسرول‌های کنجد، زیتون و کانولا در غلظت ۰/۰۱ درصد سزامول و دمای ۶۰ درجه سانتی‌گراد

افزایش دما موجب کاهش محسوس PV_{IP} در هر دو سامانه تری‌آسیل‌گلیسرولی کنجد و کانولا گردید. در حالیکه تفاوت معنی‌داری بین میانگین این پارامتر در دماهای مختلف برای تری‌آسیل‌گلیسرول‌های زیتون مشاهده نشد (جدول ۲)، علت این رویداد توسط تئوری اجماع کلوئیدی قابل توضیح است. بر اساس این تئوری؛ در تمامی روغن‌های گیاهی مقادیری حدود ۰/۰۲ تا ۰/۰۵ درصد آب وجود دارد که منشأ این آب ممکن است دانه روغنی، آب افزوده شده ناشی از فرآیند تصفیه و یا واکنش دو ملکولی ناشی از اکسایش باشد (Laguerre *et al.*, 2013). به طورکلی در روغن‌ها ترکیبات فعال در سطح بسیاری ممکن است به‌صورت طبیعی (مانند مونو، دی‌آسیل‌گلیسرول‌ها، فسفولیپیدها و آنتی‌اکسیدان‌ها) موجود باشند و یا طی فرآیند اکسایش ایجاد شوند (از قبیل هیدروپراکسیدها). این ترکیبات که موجب کاهش کشش بین‌سطحی می‌شوند، توانایی ایجاد میسل‌های معکوس[1] یا سازه‌های لایه‌ای[2] در توده روغن را دارند. بدین ترتیب روغن‌ها واجد ساختمان منظم فیزیکی با میکرو رآکتورهای[3] کوچک هستند که واکنش اکسایش در این سازه‌ها شکل می‌گیرند. فصل مشترک آب و روغن، جایگاه‌های فعال اکسایش می‌باشند که به‌درستی آنتی‌اکسیدان‌ها در این نقاط قرار می‌گیرند. بنابراین، آنتی‌اکسیدان‌ها با استقرار در نزدیکی بخش قطبی میکروامولسیون‌ها براحتی رادیکال‌های فعال را به دام انداخته، از نشر آن‌ها جلوگیری می‌کنند. از آنجایی که هیدروپراکسیدهای تولید شده از اسیدهای چرب غیر اشباع‌تر، قطبیت بیشتر و بالطبع نیروی محرکه بیشتری برای مهاجرت به فصل مشترک آب و روغن نسبت به اسیدهای چرب تک غیراشباع دارند، بنابراین تعداد میسل‌ها و ظرفیت افزایش سایز میسلی نیز در این روغن‌ها بسیار بیشتر است. پیامدهای این رخداد افزایش غلظت بحرانی میسلی یا همان PV_{IP} است (Ghnimi *et al.*, 2017). از آنجایی که افزایش دما سرعت تجزیه هیدروپراکسیدهای غیراشباع‌تر را تسریع می‌کند و مقدار تولید ترکیبات قطبی بسیار بیشتر می‌شود، ظرفیت پذیرش فصل مشترک آب و روغن از ترکیبات قطبی زودتر به پایان می‌رسد از این‌رو روغن‌های غیراشباع‌تر (مانند کانولا و کنجد) نسبت به روغن‌های اشباع‌تر (زیتون) پاسخ بیشتری به محرک افزایش دما و غلظت بحرانی میسلی می‌دهند.

اثر افزایش دما بر ثابت سرعت اکسایش برای تری‌آسیل‌گلیسرول‌های مورد مطالعه از یک الگوی یکسان تبعیت نکرد، به‌نحوی که شیب افزایش میانگین ثابت سرعت برای تری‌آسیل‌گلیسرول‌های زیتون نسبت به دو سامانه دیگر بسیار ملایم بود (جدول ۲). با توجه به این که روغن‌های مورد بررسی به لحاظ درجه غیراشباعیت به کلی با یکدیگر متفاوتند (جدول ۱)، نتایج به‌دست آمده، برآیندی از اختلاف متوسط سرعت اکسایش اسیدهای چرب لینولنیک، لینولئیک، اولئیک و استئاریک می‌باشد که به‌ترتیب برابر با ۲۵۰۰، ۱۲۰۰، ۱۰۰ و ۱ است (Hsieh & Kinsella, 1989).

1 Reverse micelles
2 Lamellar
3 Microreactors

جدول ۲- پارامترهای سینتیکی اکسایش سامانه‌های تری‌آسیل‌گلیسرولی در حضور غلظت‌های مختلف سزامول و دماهای ۶۰، ۸۰ و ۱۰۰ درجه سانتی‌گراد

پارامتر	غلظت	روغن کانولا								روغن کنجد		
				$PV = a_1 (t) + b_1$			$PV = a_1 (t) + b_1$					$PV = a_1 (t) + b_1$
		$a (×10^3)$	b	$PV_{(IP)}$	$k (×10)$	$a (×10^3)$	b	$PV_{(IP)}$	$k (×10)$	$a (×10^3)$	b	$PV_{(IP)}$
۶۰ °C	۰/۰۱	۱/۶۵± ۰/۰۳ k	۴/۳۱± ۰/۰۴ b	۲۷/۸۷± ۰/۳۲ c	۰/۸۶± ۰/۰۱ k	۰/۵۷± ۰/۰۳ h	۱۲/۳۷± ۰/۱۷ d	۰/۲۳± ۰/۰۰ j	۱/۶۰± ۰/۰۱ k	۲/۹۲± ۰/۰۴ d	۲۸/۶۳± ۰/۲۵ d	۰/۸۷± ۰/۰۲ k
	۰/۰۲	۱/۵۴± ۰/۰۳ l	۴/۲۵± ۰/۰۴ b	۲۹/۰۸± ۰/۲۱ ab	۰/۸۰± ۰/۰۱ l	۰/۳۶± ۰/۰۴ i	۱۱/۹۳± ۰/۲۲ e	۰/۲۱± ۰/۰۰ kl	۱/۴۹± ۰/۰۲ l	۳/۲۱± ۰/۰۵ c	۲۹/۶۵± ۰/۳۲ c	۰/۸۱± ۰/۰۱ l
	۰/۰۴	۱/۴۹± ۰/۰۱ l	۶/۶۰± ۰/۰۳ a	۲۷/۹۶± ۰/۲۸ c	۰/۷۲± ۰/۰۰ m	۰/۱۶± ۰/۰۲ k	۱۲/۲۹± ۰/۳۲ d	۰/۲۰± ۰/۰۱ l	۱/۴۴± ۰/۰۶ lm	۲/۳۴± ۰/۰۸ e	۳۱/۷۱± ۰/۲۹ b	۰/۸۰± ۰/۰۰ l
	۰/۰۸	۱/۳۵± ۰/۰۳ m	۴/۱۲± ۰/۱۰ d	۲۹/۲۷± ۰/۳۲ a	۰/۷۱± ۰/۰۱ n	۰/۲۷± ۰/۰۲ j	۱۱/۹۲± ۰/۱۰ e	۰/۱۹± ۰/۰۱ lm	۱/۳۵± ۰/۰۳ m	۳/۷۲± ۰/۱۸ b	۳۱/۴۷± ۰/۴۱ b	۰/۷۳± ۰/۰۰ m
	۰/۱۶	۱/۲۳± ۰/۰۱ n	۴/۳۵± ۰/۰۶ b	۲۸/۶۷± ۰/۱۹ b	۰/۶۴± ۰/۰۰ o	۰/۷۵± ۰/۰۰ g	۱۱/۵۵± ۰/۲۵ e	۰/۱۷± ۰/۰۲ m	۱/۲۸± ۰/۰۷ m	۳/۴۸± ۰/۰۶ b	۳۲/۹۷± ۰/۵۲ a	۰/۶۹± ۰/۰۱ n
میانگین		-	-	۲۸/۵۷± ۰/۳۶	۰/۷۵± ۰/۰۱	-	۱۲/۰۱± ۰/۲۲	۰/۲۰± ۰/۰۱	-	-	۳۰/۸۹± ۰/۳۹	۰/۷۸± ۰/۰۱
۸۰ °C	۰/۰۱	۱۱/۵۴± ۰/۰۲ f	۱/۸۶± ۰/۰۲ i	۲۱/۳۰± ۰/۲۵ g	۶/۳۷± ۰/۰۱ f	۲/۴۱± ۰/۰۲ d	۱۵/۴۷±۰/۲۷ a	۲/۰۹± ۰/۰۱ f	۹/۸۷± ۰/۱۱ f	۱/۴۹± ۰/۰۸ f	۲۲/۱۵± ۰/۲۲ h	۵/۵۵± ۰/۰۲ f
	۰/۰۲	۹/۹۵± ۰/۰۵ g	۴/۲۸± ۰/۰۳ c	۲۳/۸۸± ۰/۲۷ e	۵/۰۶± ۰/۰۳ g	۳/۶۶± ۰/۰۳ b	۱۴/۰۴± ۰/۳۴ b	۱/۵۷± ۰/۱۶ g	۸/۷۱± ۰/۰۵ g	۲/۹۵± ۰/۱۱ d	۲۵/۶۰± ۰/۴۴ e	۴/۶۹± ۰/۰۳ g
	۰/۰۴	۸/۱۴± ۰/۱۰ h	۳/۴۱± ۰/۱۰ e	۲۲/۴۴± ۰/۲۲ f	۴/۲۴± ۰/۰۳ h	۲/۸۵± ۰/۱۰ c	۱۳/۶۲± ۰/۱۱ c	۱/۲۸± ۰/۱۱ gh	۷/۵۲± ۰/۰۵ h	۲/۵۹± ۰/۰۳ b	۲۴/۶۱± ۰/۲۲ f	۳/۹۴± ۰/۰۵ h
	۰/۰۸	۶/۶۶± ۰/۱۲ i	۱/۴۲± ۰/۱۵ e	۲۲/۳۶± ۰/۲۸ f	۳/۷۶± ۰/۰۴ i	۲/۸۵± ۰/۱۷ c	۱۲/۴۰± ۰/۱۶ d	۱/۱۳± ۰/۰۶ hi	۶/۴۶± ۰/۱۱ i	۴/۴۱± ۰/۱۲ a	۲۲/۷۵± ۰/۲۰ g	۳/۲۵± ۰/۰۶ i
	۰/۱۶	۵/۵۲± ۰/۱۵ j	۲/۰۳± ۰/۲۹ h	۲۰/۴۴± ۰/۱۵ f	۲/۰۱± ۰/۰۲ j	۱/۹۳± ۰/۱۵ e	۱۰/۴۶± ۰/۰۹ h	۰/۹۰± ۰/۱۴ i	۵/۲۳± ۰/۰۷ j	۳/۴۵± ۰/۱۳ bc	۲۰/۶۹± ۰/۲۵ i	۲/۶۹± ۰/۱۲ j
میانگین		-	-	۲۲/۰۸± ۰/۲۸	۴/۴۹± ۰/۰۰	-	۱۲/۶۳± ۰/۴۷	۱/۴۱± ۰/۱۴	-	-	۲۳/۱۶± ۰/۴۱	۴/۰۲± ۰/۱۱
۱۰۰ °C	۰/۰۱	۴۳/۰۱± ۰/۰۷ a	۱/۸۷± ۰/۰۲ i	۲۴/۱۳± ۰/۱۸ d	۲۳/۹۵± ۰/۰۸ a	۱/۶۱± ۰/۰۵ f	۱۳/۷۱± ۰/۲۵ c	۷/۹۰± ۰/۱۸ a	۲۶/۳۷± ۰/۰۴ a	۱/۶۲± ۰/۰۴ f	۲۰/۰۹± ۰/۱۷ j	۲۰/۱۹± ۰/۰۵ a
	۰/۰۲	۳۵/۱۵± ۰/۰۵ b	۲/۲۹± ۰/۰۳ g	۲۱/۶۹± ۰/۲۲ h	۱۹/۰۷± ۰/۱۱ b	۳/۸۰± ۰/۰۰ a	۱۲/۷۶± ۰/۳۱ d	۵/۹۰± ۰/۱۱ b	۳۱/۴۷± ۰/۰۲ b	۲/۷۸± ۰/۰۳ d	۲۰/۶۰± ۰/۲۸ i	۱۶/۶۴±۰/۰۴ b
	۰/۰۴	۲۸/۶۲± ۰/۰۶ c	۳/۴۶± ۰/۱۰ e	۱۹/۵۰± ۰/۱۲ i	۱۴/۵۸± ۰/۰۵ c	۲/۴۷± ۰/۰۷ d	۱۱/۸۴± ۰/۲۲ e	۵/۰۰± ۰/۱۴ c	۲۶/۷۰± ۰/۰۸ c	۳/۵۶± ۰/۰۷ b	۱۹/۸۰± ۰/۲۱ jk	۱۳/۵۸± ۰/۰۷ c
	۰/۰۸	۲۴/۹۰± ۰/۱۱ d	۳/۵۸± ۰/۱۵ e	۱۹/۰۵± ۰/۳۷ ij	۱۲/۵۲± ۰/۰۹ d	۲/۸۹± ۰/۰۵ c	۱۱/۲۹± ۰/۱۱ f	۴/۲۵± ۰/۰۶ d	۲۳/۴۵± ۰/۰۱ d	۲/۹۱± ۰/۰۱ d	۱۹/۶۴± ۰/۴۴ k	۱۲/۲۶± ۰/۰۹ d
	۰/۱۶	۲۲/۶۲± ۰/۱۹ e	۲/۹۰± ۰/۲۹ f	۱۹/۹۹± ۰/۳۴ j	۱۱/۸۵± ۰/۱۲ e	۲/۹۳± ۰/۱۲ c	۱۰/۹۸± ۰/۱۷ g	۳/۶۵± ۰/۱۷ e	۲۰/۶۵± ۰/۱۵ e	۳/۶۲± ۰/۰۹ b	۱۹/۰۳± ۰/۲۳ l	۱۰/۴۱± ۰/۰۵ e
میانگین		-	-	۲۰/۸۷± ۰/۴۲	۱۶/۴۰± ۰/۱۱	-	۱۲/۱۲± ۰/۳۰	۵/۳۴± ۰/۲۲	-	-	۱۹/۸۳± ۰/۴۵	۱۴/۶۱± ۰/۱۳

میانگین‌های (± انحراف استاندارد) دارای حروف لاتین مشترک درون یک ستون فاقد اختلاف معنی‌دار می‌باشند. a شیب معادله آغازین اکسایش، b عرض از مبدا معادله آغازین اکسایش، $PV_{(IP)}$ عدد پراکسید در نقطه IP ($meq.kg^{-1}$)، k ثابت سرعت تولید هیدروپراکسیدها ($meq.kg^{-1}.h^{-1}$).

پایداری اکسایشی در دمای محیط

پارامترهای سینتیکی به‌دست آمده از معادله ۴، در جدول ۳ نمایش داده شده است. شیب این معادله (پارامتر A) که به‌عنوان ضریب حرارتی[1] نیز معرفی می‌شود، برای تری‌آسیل‌گلیسرول‌های زیتون نسبت به دو سامانه دیگر کمتر بود که نمایانگر پایداری حرارتی بیشتر این روغن نسبت به دو روغن دیگر است. مقادیر بالای این فاکتور نشان می‌دهد برای تغییر مشخصی در سرعت اکسایش نیاز به تغییرات حرارتی کمتری است (Farhoosh & Hoseini-yazdi, 2014). افزایش غلظت سزامول موجب کاهش این پارامتر گردید که حاکی از افزایش پایداری حرارتی با افزایش غلظت سزامول می‌باشد.

پارامترهای سینتیکی فهرست شده در جدول ۳، به شکل مطلوبی زمان پایداری اکسایشی سامانه‌های تری‌آسیل‌گلیسرولی مورد مطالعه را در دمای محیط شبیه‌سازی نمود. نتایج نشان داد که روند افزایش پایداری اکسایشی همه سامانه‌ها با افزایش غلظت سزامول یکسان نبوده است (شکل ۴)، به‌نحوی که غیراشباعیت تنها عامل مؤثر بر افزایش کارآیی سزامول بود. افزایش ۱۶ برابری غلظت سزامول در بهترین حالت (روغن کانولا) تقریبا یک سوم به زمان پایداری اکسایشی نسبت به غلظت ۰/۰۱ درصد افزود. این نتیجه حاکی از آن است که عملکرد بهینه سزامول در همان غلظت ۰/۰۱ درصد حاصل شده است.

ارتباط خطی بسیار مناسبی ($R^2 \geq ۰/۹۹۹$) بین معکوس میانگین دوره‌های القاء (غلظت‌های ۰/۰۱ تا ۰/۱۶ درصد سزامول) و میانگین‌های ثابت سرعت اکسایش تری‌آسیل‌گلیسرول‌های کنجد، زیتون و کانولا در دماهای ۶۰، ۸۰ و ۱۰۰ درجه سانتی‌گراد به‌دست آمد (شکل ۵). از برون‌یابی نقطه‌ای مدل‌های خطی به‌دست آمده، مشخص گردید که میانگین ثابت سرعت در دمای ۲۵ درجه سانتی‌گراد به‌ترتیب برای تری‌آسیل‌گلیسرول‌های زیتون، کنجد و کانولا برابر با

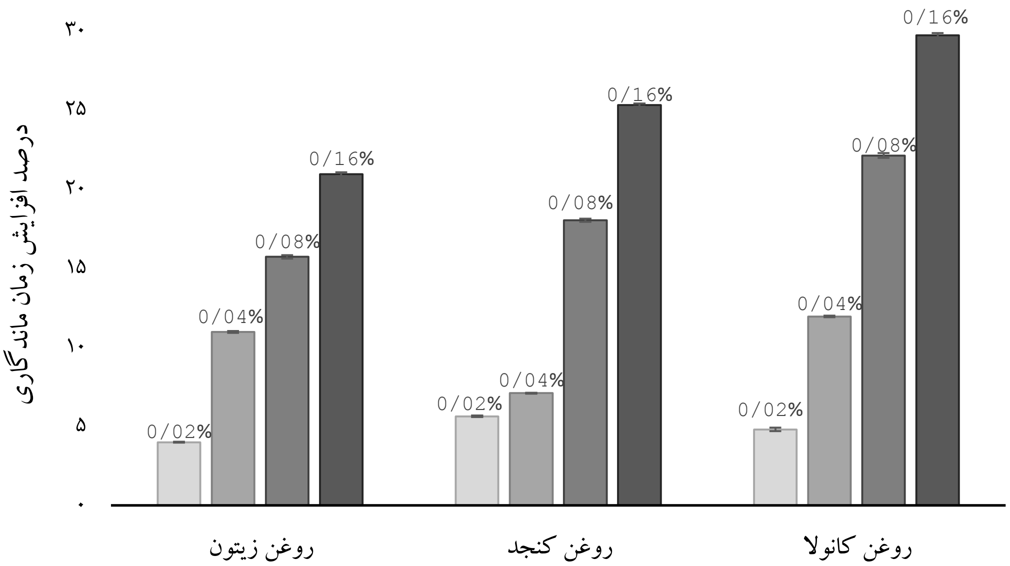
[1] Temperature coefficient

$۱۰^{-۴}$ × ۵۹/۷۹، $۱۰^{-۴}$ × ۴۹۰/۳۹ و $۱۰^{-۴}$ × ۲۸۸/۹۷ بود. نکته حائز اهمیت این که تری‌آسیل‌گلیسرول‌های کنجد به رغم دارا بودن زمان پایداری اکسایشی بیشتر در دمای محیط نسبت به تری‌آسیل‌گلیسرول‌های کانولا، میانگین ثابت سرعت اکسایشی بیشتری داشت. با این اوصاف احتمالا علت عملکرد مطلوب سزامول در تری‌آسیل‌گلیسرول‌های کنجد ناشی از بیشتر بودن غلظت بحرانی میسلی (PV_{IP}) بوده است.

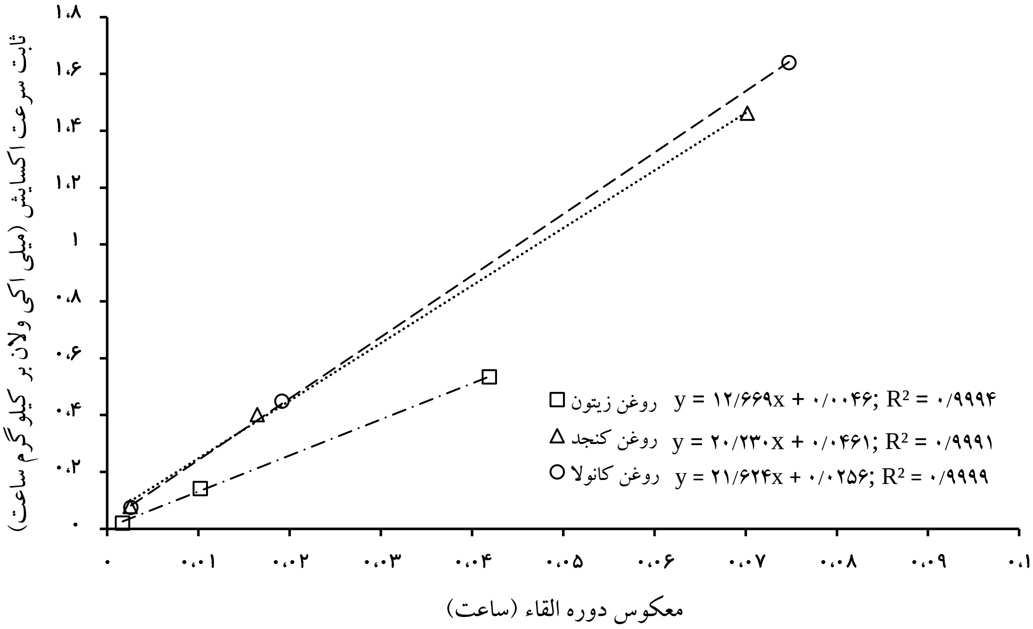
جدول ۳- پارامترهای سینتیکی و زمان ماندگاری روغن‌ها در حضور غلظت‌های مختلف سزامول

روغن‌ها	غلظت (٪)	Log (IP) = A (T) + B			
		A (×۱۰۲)	B	R^2	IP (25°C)
زیتون	۰/۰۱	−۳/۵۸ ± ۰/۰۲bc	۱۴/۵۹ ± ۰/۰۳cd	۰/۹۸۸	۱۱/۵۷ ± ۰/۰۱e
	۰/۰۲	−۳/۵۳ ± ۰/۰۴bc	۱۴/۴۶ ± ۰/۰۵e	۰/۹۹۴۶	۱۲/۰۳ ± ۰/۰۲d
	۰/۰۴	−۳/۴۹ ± ۰/۰۱cd	۱۴/۳۷ ± ۰/۰۲e	۰/۹۹۵۵	۱۲/۸۳ ± ۰/۰۱c
کانولا	۰/۰۸	−۳/۴۵ ± ۰/۰۵cd	۱۴/۲۶ ± ۰/۰۷f	۰/۹۹۶۴	۱۳/۳۹ ± ۰/۰۰b
	۰/۱۶	−۳/۴۱ ± ۰/۰۶d	۱۴/۱۶ ± ۰/۰۹g	۰/۹۹۴۲	۱۳/۹۹ ± ۰/۰۱a
	۰/۰۱	−۳/۸۰ ± ۰/۰۲a	۱۵/۰۸ ± ۰/۰۶a	۰/۹۷۱۴	۸/۰۱ ± ۰/۰۳o
کنجد	۰/۰۲	−۳/۷۲ ± ۰/۰۵ab	۱۴/۸۷ ± ۰/۰۲b	۰/۹۷۹۵	۸/۴۰ ± ۰/۰۱n
	۰/۰۴	−۳/۶۵ ± ۰/۰۱b	۱۴/۶۹ ± ۰/۰۱cd	۰/۹۸۹۱	۸/۹۷ ± ۰/۰۲l
	۰/۰۸	−۳/۵۹ ± ۰/۰۶bc	۱۴/۵۵ ± ۰/۰۸cd	۰/۹۹۰۸	۹/۷۸ ± ۰/۰۱i
	۰/۱۶	−۳/۵۵ ± ۰/۰۲bc	۱۴/۴۵ ± ۰/۰۲d	۰/۹۹۲۷	۱۰/۳۹ ± ۰/۰۲g
	۰/۰۱	−۳/۷۸ ± ۰/۰۴a	۱۵/۰۶ ± ۰/۰۴a	۰/۹۸۶۵	۸/۵۹ ± ۰/۰۱m
	۰/۰۲	−۳/۶۷ ± ۰/۰۲b	۱۴/۷۵ ± ۰/۰۱c	۰/۹۹۵	۹/۰۸ ± ۰/۰۰k
	۰/۰۴	−۳/۵۷ ± ۰/۰۳bc	۱۴/۴۶ ± ۰/۰۷d	۰/۹۹۵۵	۹/۲۱ ± ۰/۰۲j
	۰/۰۸	−۳/۵۸ ± ۰/۰۰bc	۱۴/۵۳ ± ۰/۰۴cd	۰/۹۹۶۵	۱۰/۱۴ ± ۰/۰۱h
	۰/۱۶	−۳/۵۳ ± ۰/۰۱c	۱۴/۴۱ ± ۰/۰۰e	۰/۹۹۵۴	۱۰/۷۷ ± ۰/۰۲f

*میانگین‌های (± انحراف استاندارد) دارای حروف لاتین مشترک درون یک ستون فاقد اختلاف معنی‌دار می‌باشند. T دما، A شیب معادله، B عرض از مبدأ، R^2 ضریب همبستگی، IP دوره اکسایش کند بر حسب ماه.



شکل ٤- درصد افزایش زمان ماندگاری (در ۲۵ درجه سانتی‌گراد) تری‌آسیل‌گلیسرول‌های کنجد، زیتون و کانولا در غلظت‌های ۰/۰۲ تا ۰/۱٦ درصد سزامول نسبت به غلظت ۰/۰۱ درصد



شکل ۵- ارتباط بین معکوس میانگین دوره‌های القاء (غلظت‌های ۰/۰۱ تا ۰/۱۶ درصد سزامول) و میانگین‌های ثابت سرعت اکسایش تری‌آسیل‌گلیسرول‌های کنجد، زیتون و کانولا در دمای ۶۰، ۸۰ و ۱۰۰ درجه سانتی‌گراد

جدول ٤- ثابت سرعت مصرف و حداقل غلظت سزامول برای بروز فعالیت آنتی اکسیدانی در دماهای ٦۰، ۸۰ و ۱۰۰ درجه سانتی‌گراد

پارامتر	$Ln (C_0) = k_S (IP-IP_0) + Ln (C_{Cr})$		
	k_S (×۱۰²)	C_{Cr} (×۱۰²)	R^2
۶۰ درجه سانتی‌گراد			
روغن زیتون	۱/۷۲ ± ۰/۰۲ i	۱/۴۶ ± ۰/۰۹ i	۰/۹۸۸۷
روغن کانولا	۲/۳۴ ± ۰/۰۲ g	۵/۰۶ ± ۰/۱۱ h	۰/۹۹۵۱
روغن کنجد	۱/۹۲ ± ۰/۰۱ h	۱۹/۹۸ ± ۰/۱۲ g	۰/۹۹۴۰
۸۰ درجه سانتی‌گراد			
روغن زیتون	۶/۴۸ ± ۰/۱۵ f	۸۰/۷۹ ± ۰/۵۵ f	۰/۹۷۹۶
روغن کانولا	۸/۲۸ ± ۰/۱۲ d	۵۶۰/۶۹ ± ۱/۲۸ a	۰/۹۷۲۶
روغن کنجد	۷/۶۱ ± ۰/۱۹ e	۴۱۵/۴۱ ± ۱/۳۱ b	۰/۹۷۴۱
۱۰۰ درجه سانتی‌گراد			
روغن زیتون	۲۳/۴۷ ± ۰/۱۱ c	۱۹۳/۴۶ ± ۱/۲۲ e	۰/۹۸۸۶
روغن کانولا	۳۹/۰۸ ± ۰/۱۷ a	۲۵۱/۶۶ ± ۱/۱۰ d	۰/۹۹۹۰
روغن کنجد	۳۴/۲۵ ± ۰/۱۴ b	۳۴۰/۰۰ ± ۱/۸۷ c	۰/۹۹۳۱

*میانگین‌های (± انحراف استاندارد) دارای حروف لاتین مشترک درون یک ستون فاقد اختلاف معنی‌دار می‌باشند. C_0 غلظت اولیه سزامول، k_S ثابت سرعت مصرف سزامول (h^{-1})، C_{Cr} حداقل غلظت سزامول برای بروز فعالیت آنتی‌اکسیدانی (ppm)، R^2 ضریب همبستگی.

آنچه به وضوح مشخص است فعالیت آنتی‌اکسیدانی سزامول قادر به تغییر الگوی فوق نبوده است به‌طوری که افزایش غلظت تا چندین برابر نیز تأثیری در این رابطه نداشته است. ارتباط خطی با ضریب همبستگی مناسبی ($R^2 \geq$ ۰/۹۷۲) از رابطه بین لگاریتم طبیعی غلظت سزامول و تغییرات طول دوره اکسایش کند سامانه‌های تری‌آسیل‌گلیسرولی به‌دست آمد که پارامترهای مربوط به آن در جدول ۴ فهرست شدند. نتایج حاکی از آن بود، افزایش دما به شکل محسوسی سرعت مصرف سزامول را افزایش داده است که در این راستا سامانه‌های لیپیدی غیراشباع‌تر متحمل تغییرات بیشتری شدند (جدول ۴). نتایج پژوهشگران مختلف نیز صحت این رویداد را در مورد آنتی‌اکسیدان‌های

گوناگون به اثبات رسانده است (Xin *et al.*, 2009؛ Takeungwongtrakul *et al.*, 2016). ثابت سرعت مصرف سزامول به شکل معنی‌داری در تری‌آسیل‌گلیسرول‌های کانولا بیشتر از تری‌آسیل‌گلیسرول‌های کنجد بود که احتمالا ناشی از درصد بالای اسید لینولنیک بوده است (جدول ۱). افزایش دما حداقل غلظت مورد نیاز برای به‌روز فعالیت آنتی‌اکسیدانی سزامول را افزایش داد. این الگو برای تری‌آسیل‌گلیسرول‌های زیتون به‌صورت خطی و برای تری آسیل گلیسرول‌های کنجد و کانولا به شکل هذلولی بود. بدین معنی که در دمای ۸۰ درجه سانتی‌گراد، غلظت آستانه به‌روز فعالیت آنتی‌اکسیدانی سزامول افزایش چشمگیری داشته، اما در دمای ۱۰۰ درجه سانتی‌گراد این مقدار به شکل معنی‌داری کاهش یافته است. این موضوع ممکن است به تغییر مکانیسم اکسایش اسیدهای چرب غیراشباع‌تر یا تغییر مکانیسم عملیاتی سزامول در دماهای بالاتر مربوط شود (Frankel, 1984؛ Marinova *et al.*, 2002).

نتیجه‌گیری

پارامترهای سینتیکی-حرارتی به‌خوبی توانایی پیش‌بینی زمان ماندگاری روغن‌ها را در شرایط گوناگون دمایی و غلظت‌های مختلف سزامول دارند. بررسی ثابت‌های سرعت اکسایش روغن‌های مختلف در حضور سزامول به تنهایی قادر به پیش‌بینی پایداری اکسایشی روغن‌ها نیست که به این منظور سایر شاخص‌ها از جمله عدد پراکسید متناظر با طول دوره اکسایش کند نیز باید مد نظر گرفته شود. درجه غیراشباعیت روغن‌ها عامل مؤثر بر عدد پراکسید متناظر با طول دوره اکسایش کند است که با افزایش دما این شاخص کاهش می‌یابد. محدودسازی سرعت اکسایش با سازوکار افزایش غلظت سزامول میسر نشد تا عملکرد بهینه سزامول در غلظت‌های پایین مشاهده شود.

منابع

Aldini, G., Piccoli, A., Beretta, G., Morazzoni, P., Riva, A., Marinello, C. & Maffei Facino, R., 2006, Antioxidant activity of polyphenols from solid olive residues of c.v. Coratina. *Fitoterapia*, 77, 121-128.

AOCS, 1989. Official Methods and Recommended Practices of the American Oil chemist's Society, fourth Edition, Champaign, IL.

Asnaashari, M., Farhoosh, R. & Sharif, A., 2014, Antioxidant activity of gallic acid and methyl gallate in triacylglycerols of Kilka fish oil and its oil-in-water emulsion. *Food Chemistry*, 159, 439-444.

Balsano, C. & Alisi, A., 2009, Antioxidant effects of natural bioactive compounds. *Current Pharmaceutical Design*, 15, 3063-3073.

Badary, O. A., Taha, R. A., Gamal El-Din, A. M. & Abdel-Wahab, M. H., 2003, Thymoquinone is a potent superoxide anion scavenger. *Drug and Chemical Toxicology*, 26, 87-98.

Chaiyasit, W., Elias, R. J., Mcclements, D. J. & Decker, A., 2007, Role of physical structures in bulk oils on lipid oxidation. *Critical Reviews in Food Science and Nutrition*, 47, 299-465.

Erkan, N., Ayranci, G., & Ayranci. E., 2008, Antioxidant activities of rosemary (*Rosmarinus Officinalis* L.) extract, blackseed (Nigella sativa L.) essential oil, carnosic acid, rosmarinic acid and sesamol. *Food Chemistry*, 110, 76-82.

Farhoosh, R., 2007, the effect of operational parameters of the Rancimat method on the determination of the oxidative stability measures and shelf-life prediction of soybean oil. *Journal of the American Oil Chemists' Society*, 84, 205-209.

Farhoosh, R., 2018, A kinetic Approach to evaluate the structure-based performance of antioxidants during lipid oxidation, *Journal of Food Science*, 83, 101-107.

Farhoosh, R. & Hoseini-Yazdi, S. Z., 2013, Shelf-life prediction of olive oils using empirical models developed at low and high temperatures. *Food Chemistry*, 141, 557-565.

Farhoosh, R. & Hoseini-Yazdi, S. Z., 2014, Evolution of oxidative values during kinetic studies on olive oil oxidation in the Rancimat test. *Journal of the American Oil Chemists' Society*, 91, 281-293.

Farhoosh, R., Niazmand, R., Rezaei, M., & Sarabi, M., 2008, Kinetic parameter determination of vegetable oil oxidation under Rancimat test conditions. *European Journal of Lipid Science and Technology*, 110, 587-592.

Farhoosh, R. & Nyström, L., 2018, Antioxidant potency of Gallic acid, methyl gallate and their combinations in sunflower oil triacylglycerols at high temperature. *Food Chemistry*, 244, 29-35.

Frankel, E. N., 1984, Lipid Oxidation: Mechanisms, products and biological significance. *Journal of the American Oil Chemists' Society*, 61, 1908-1917.

Frankel, E. N., 1998, Lipid Oxidation. *The Oily Press*, Dundee, Scotland, 1-303.

Ghnimi, S., Budilarto, E. & Kamal-Eldin, A., 2017, the new paradigm for lipid oxidation and insights to microencapsulation of omega-3 fatty acids. *Comprehensive Reviews in Food Science and Food Safety*, 16, 1206-1218.

Go´mez-Alonso, S., Mancebo-Campos, V., Salvador, M. D. & Fregapane, G., 2004, Oxidation kinetics in olive oil triacylglycerols under accelerated shelf-life testing (25-75 °C). *European Journal of Lipid Science and Technology*, 106, 369-375.

Hayes, J. E., Allen, P., Brunton, N., O'Grady, M. N., & Kerry, J. P., 2011, Phenolic composition and in vitro antioxidant capacity of four commercial phytochemical products: Olive leaf extract (*Olea europaea* L.), lutein, sesamol and ellagic acid. *Food Chemistry*, 126, 948-955.

Hsieh, R. J. & Kinsella, J. E., 1989, Oxidation of polyunsaturated fatty acids: mechanisms, products, and inhibition with emphasis on fish. *Advances in Food and Nutrition Research*, 33, 233-341.

Hwang, H.-S., Winkler-Moser, J. K., Bakota, E. L., Berhow, M. A., & Liu, S. X., 2013, Antioxidant activity of sesamol in soybean oil under frying conditions. *Journal of the American Oil Chemists' Society*, 90, 659-666.

Kurechi, T. Kikugawa, K. & Kato, T., 1980, Studies on the antioxidants. XIII. Hydrogen donating capability of antioxidants to 2, 2-diphenyl-1-picrylhydrazyl. *Chemical and Pharmaceutical Bulletin*, 28, 2089-2093.

Laguerre, M., Bayrasy, C., Panya, A., Weiss, J., McClements, J., Lecomte, J., Decker, E. A., & Villeneuve, P., 2013, What makes good antioxidants in lipid-based systems. The next theories beyond the polar paradox. *Critical Reviews in Food Science and Nutrition*, 55, 183-201.

Mahdavianmehr, H., Farhoosh, R., & Sharif, A., 2016, Thermal antioxidative kinetics of hydroxytyrosol in selected lipid systems of different unsaturation degree. *Journal of the American Oil Chemists' Society*, 93, 1655-1661.

Marinova, E. M., Yanishlieva, N. V. & Totseva, I. R., 2002, Antioxidant activity and mechanism of action of trans-resveratrol in different lipid systems. *International Journal of Food Science and Technology*, 37, 145-152.

Omar, S, H., 2010, Cardioprotective and neuroprotective roles of oleuropein in olive. *Saudi Pharmaceutical Journal*, 18, 111-121.

Pérez-Jiménez, F., Álvarez de Cienfuegos, G., Badimon, L., Barja, G., Battino, M., Blanco, A., 2005, International conference on the healthy effect of virgin olive oil. *European Journal of Clinical Investigation*, 35, 421-424.

Sanchez-Moreno, C., Larrauri, J. A. & Saura-Calixto, F., 1998, A procedure to measure the antiradical efficiency of polyphenols. *Journal of the Science of Food and Agriculture*, 76, 270-276.

Sanders, T. A. B., 1989, Nutritional aspects of rancidity. In: Rancidity in Foods. *Eds. J.C. Allen, R.J. Hamilton*. El., London, pp. 125-139.

Shahidi, F., 2005, Bailey's Industrial Oil and Fat Products. 6th edition, Volume 1, Edible Oil and Fat Products: Chemistry, Properties, and Health Effects, *John wiley and Sons*, Hoboken, USA.

Shantha, N. C. & Decker, E. A., 1994, Rapid, sensitive, iron-based spectrophotometric methods for determination of peroxide values of food lipids. *Journal of AOAC International*, 77, 421-424.

Takeungwongtrakul, S. & Benjakul, S., 2016, Astaxanthin degradation and lipid oxidation of Pacific white shrimp oil: kinetics study and stability as affected by storage conditions. *International Aquatic Research*, 8, 15-27.

Toorani, M. R., Farhoosh, R., Golmakani, M. & Sharif, A., 2019, Antioxidant activity and mechanism of action of sesamol in triacylglycerols and fatty acid methyl esters of sesame, olive, and canola oils. *LWT - Food Science and Technology*, 103, 271-278.

Wright, J. S., Johnson, E. R. & Dilabio, G.A., 2001, predicting the activity of phenolic antioxidants: Theoretical method, analysis of substituent effects, and application to major families of antioxidants. *Journal of the American Chemical Society*, 123, 1173-1183.

Xin, J., Imahara, H. & Saka, S., 2009, Kinetics on the oxidation of biodiesel stabilized with antioxidant. *Fuel*, 88, 282-286.

Yeo, J.D., Jeong, M. K., Park, C.U. & Lee J., 2010, Comparing Antioxidant Effectiveness of Natural and Synthetic Free Radical Scavengers in Thermally-Oxidized Lard using DPPH Method. *Journal of Food Science*, 75, 258-262.

Yoshida, H., Kondo, I. & Kajimoto, G., 1992, Participation of free fatty acids in the oxidation of purified soybean oil during microwave heating. *Journal of the American Oil Chemists' Society*, 69, 1136-1140.

Iranian Food Science and Technology Research Journal
Vol. 17, No. 1, Apr. May. 2021, p. 121- 132

نشریه پژوهشهای علوم و صنایع غذایی ایران
جلد ۱۷، شماره ۱، فروردین-اردیبهشت ۱۴۰۰ ص.۱۳۲-۱۲۱

The effects of temperature changes on the kinetic parameters of sesame, canola and olive oils in the presence of sesamol

M. R. Toorani [1], R. Farhoosh[2*], M. T. Golmakani[3], A. Sharif [4]

Received: 2018.12.08
Accepted: 2019.05.01

Introduction: Lipid oxidation is one of the most important factors affecting the loss of quality or the deterioration of edible oils. This reaction is accompanied by the production of harmful compounds that may threaten consumer's health. Several parameters affect the severity of the oxidation reaction, among them temperature is one of the most important parameter to consider. Lipid oxidation increase significantly with the increase of temperature, which drastically reduces the length of the shelf life of the oils. Numerous methods have been used to postpone the oxidation of oils that one of the most useful methods is the addition of antioxidants. Nowadays, natural antioxidants have been located in the hotspot of attention from safety and sensory characteristics point of view. Sesamol as a valuable natural antioxidant may help to provide healthy edible oils. The determination of thermal kinetic data and the evaluation of thermodynamic indices have long been used to the better identify the mechanisms and the events caused by temperature elevation. Examining the temperature and time variables together and merging these components could provide valuable information about the environmental effects of foodstuffs. These parameters are particularly important for edible oils. Hence, the kinetic-thermal information of the oils oxidation in the presence of sesamol may provide the valuable assistance in explaining the storage conditions of various edible oils in the presence of this antioxidant.

Materials and methods: The sesamol's ability to quench free radicals was determined by DPPH test and at 517 nm. The oil purification process was performed by adsorption column chromatography in order to eliminate minor components that may be interfere with the oxidation reaction. The evaluation of the accelerated oxidation process in presence of sesamol was carried out in a dry oven and through monitoring the accumulation of hydroperoxides (peroxide value) over time at 60, 80 and 100 °C. The peroxide value was measured spectrophotometrically at 500 nm. The induction period of oils oxidation was determined through two lines fitted on initiation and propagation steps of the oxidation curve. The rate constants of the oils oxidation and sesamol consumption, the peroxide value corresponding to the length of induction period (PV_{IP}), the minimum sesamol concentration to demonstrate the antioxidant activity and the oxidative stability time of lipid systems at ambient temperature were also determined by oxidation kinetic data.

Results and discussions: The results of inhibitory test showed that the amount of sesamol required to inhibit 50 percent of the DPPH radicals is equal to 1 mM. The induction period of olive oil has reached to over 520 h in presence of 0.01% sesamol at 60 °C, whereas sesame and canola oils were placed in the subsequent positions with nearly 330 and 325 h, respectively. The average extent of PV_{IP} (all sesamol concentrations) for two lipid systems i.e. sesame and canola oils was close to each other and drastically higher from olive oil. This delocalization of the numbers suggests that the PV_{IP} is independent of the antioxidant concentration available and is affected by the fatty acids structure of oils. The effect of temperature elevation on the rate constant of oxidation for different oils did not follow the same pattern, so that the slope of increase of the rate constant for olive oil was very mild than to the other two oils. The results showed that the increase in temperature has markedly increased the rate of sesamol consumption, so that unsaturated lipid systems have undergone significant changes in this regard. Increasing the temperature increased the minimum concentration required for the antioxidant activity of sesamol. This pattern was linear for olive oil and hyperbolic for sesame and canola oils.

Keywords: sesamol, kinetic, antioxidant activity, oils oxidation

1. PhD student, Department of Food Science and Technology, Faculty of Agriculture, Ferdowsi University of Mashhad, Mashhad, Iran.
2. Professor, Department of Food Science and Technology, Faculty of Agriculture, Ferdowsi University of Mashhad, Mashhad, Iran.
3 Associate Professor, Department of Food Science and Technology, School of Agriculture, Shiraz University, Shiraz, Iran.
4. Assistant Professor, Department of Food Science and Technology, Faculty of Agriculture, Ferdowsi University of Mashhad, Mashhad, Iran.
(*Corresponding Author Email: rfarhoosh@um.ac.ir)